

English Translation-in-part of
Japanese Examined Patent Publication No. 2107/1968

[Page 4, right column, lines 40 to 47]

It is discovered that it is preferable to reheat under the condition of neutral or reducing atmosphere which arises by passing through a reduction flame which ratio of combustible gas for oxygen is more than stoichiometric quantities for obtaining the maximum yield of glass bubble. The above re-heat under the condition of reducing atmosphere is easily accomplished with foaming bubble without spoiling a quality of glass in bubble.

21 A 291 ①②

特 許 庁
特 許 公 報

特 許 出 願 公 告
昭43-2107
公告 昭 43, 1.25
(全7頁)

ガラス泡

特 願 昭 39-47213
出 願 日 昭 39. 8. 24
優先権主張 1963. 8. 23(アメリカ国)
304221
発 明 者 ウォーレン・ランダー・ベック
アメリカ合衆国ミネソタ州セント
ポール・ハドソン・ロード250
1
同 ドナルド・リンカーン・オブリエ
ン
出 願 人 ミネソタ・マイニング・アンド・
マニユファクチュアリング・コン
パニー
アメリカ合衆国ミネソタ州セント
ポール19メーブルウッド・ハド
ソンロード2501
代 表 者 チャールズ・ダブリュ・ウォルト
ン
代 理 人 弁理士 浅村成久 外3名

発明の詳細な説明

本発明はガラスカレット(cullet)粒子を加熱によつてガラス泡に直接変えることを包含する方法によつて造られる微小なガラス泡に関するものである。

発明者等は、ガラスとして知られる無定形特性を有する粒子を“ブローイング”(blowing)または膨脹させることによつて、ばらばらになつたガラス泡の自由流動体を造ることが出来ることを発見したが、このようなことが出来るとは考えられなかつたことでさえあつた。通常、あらかじめ造られた不定形ガラス粒子は中空の条件に直接変えることはできないと考えられる。ガラス泡を得ようとの種々の努力は、ブローイング剤を配合した不融解原料バッチ混合物を調製し次いでこの混合物を加熱してブローイング剤が膨脹し始める時、同時にガラスを形成させようとするものであつた。

ガラス泡を造るための努力の或るものは、ガラ

ス形成のための成分の必要なバランスおよび同時にガラス形成期間中のガスの発生に必要な成分を含有する特性を有する非ガラス原料に期するところがあるように見える。簡単にいえば、この技術にたずさわる人々はそれ自体がすでにガラス状態になつている原料粒子からガラスの中空の微細球または泡を造ることは不可能であると考えてきたのである。ガラス形成に必要とされる温度は泡形成のためのブローイング剤またはこれと類似のものが活性化される温度よりもより高いものと知られている。従つて、人々はガラス泡を造ろうとする場合あらかじめのガラス形成を理論的に避けようとするであろう。

しかしながら、発明者等はあらかじめ造られた不定形ガラス粒子は、もしそれが人工の合成ガラス粒子である場合でさえもガラス泡または微小気球に変換されうることを発見した。この点で重要なのは、発明者等が次のようなことを学んだ点である。すなわちすでにつくられたガラス粒子に加熱期間中の膨脹もしくは“ブローイング”のための必要成分を含有せしめるかまたは、もし必要ならばガラス粒子製造中に潜在的な熱活性化膨脹物質例えば無機酸塩を含ませることができることを知つたのである。

あらかじめ造られた不定形ガラス粒子から直接にガラス泡を造ることによつて非常に重要な利点を得られる。このようにして造られた泡の壁の強度は、原料を膨脹と同時に融解してガラスにする方法〔ビーチ(Veatch)達の米国特許第3030215号参照〕によつて造られた同一の大きさおよび壁厚のガラス泡の強度に比較して顕著に大きい。このように改善された強度が得られる1つの理由は発明者等の方法においてはより強度の大きなガラス組成および広範囲なガラス組成が使用できるからである。一方ビーチ達の米国特許第3030215号に記載の融解—ブローイング法を行なうのに有用な原料混合物の組成は厳格に制限される。さらに、融解—ブローイング法によつて形成されたガラス泡中のガラスの無機質含量に匹敵もしくは同一区分される無機質を含有するガラスが発明者等の方法で泡に変換される場合でさえも、得られる泡は融解—ブローイングの同時法によつて造られる本質的に同一粒度分布の同一壁厚

の泡に比較して強度が優れている。

本発明の予期されなかつた特性はまたガラス技術における“リボイル (reboil)”現象の検討からも明らかになる。或る種ガラスの再融解中にガス状物質が形成されることが観察される。しかしながら、特性的には、このガス状物質は再加熱の間にリボイルされたガラスから逃散する。再融解ガラスの冷却によつて空所として非常に少量の、もしくは比較的小さなガス状物質の部分の捕捉が生ずるのみである。ガス状物質のいくらかは再吸収さえもされる。

このようにして、従来技術のリボイル現象そのものを基礎にして考えれば、発生したガス状物質は再加熱の間にガラスから逃散し、特に再加熱されたガラスの小粒子から逃散して、ガラス気球の形成は起らないだろうと考えられる。

改善された強度を有する本発明のガラス泡もしくは中空微小球は高圧外包囲における使用のために設計された成型部品における成分（たとえば、大洋の深海用に設計された潜水艦もしくは深海実験装置の構造成分）として特に有用である。しかしながら有利には、本発明の粒子はまた要望される破砕強度が比較的低いまたは臨界の限界内に定められるもの、すなわち指示、測定または試験装置などへの応用に有用なように設計（たとえば非常に薄い膜厚に）されてもよい。本発明粒子は油または樹脂塊中で使用されてもよく、かつ或る種の均衡圧的条件下でつぶれるように設計されてもよく、この場合には器具片のその後の作働は要望されない。さらに、本発明の強度の大きな泡は般空機またはミサイルに要求されるような非常に低密度かつ高強度の絶縁性硬質フォームを提供するように、樹筋のような固体物質中の充填剤として使用されてもよい。このものはまた、節約重量が運搬可能な有料荷重を増加する航空機に対する接着剤の充填剤としても使用される。

本発明のガラス泡は一般に均一セル状であるが、この製品はガラスの非常に薄い幕によつて隔離された複数個の内部空所を有するいくらかの泡を含有していてもよい。製造の加熱段階から直接にとりあげられた製品は後述するように篩別および浮遊選別技法によつて一定の粒度範囲および組成のものまたは真の平均粒子密度のものに分類される。さらに、泡体の壁厚は、球状粒子の外表面からエッチングを行なうことにより、或はガラスの可塑温度で真空膨脹させることによつて泡形成の加熱段階の後においてさえも大幅に減少せしめ

ることができる。このようにして、その重量に対して比較的高い強度を有する非常に軽量の中空微小球が得られる。勿論、このような軽量の泡は詰め込み圧によつて比較的容易に破砕されるが、しかしながらこのものは融解—ブローイングの同時法によつて得られる同一粒度、重量および容積（すなわち同一の直径および壁厚を有するもの）の泡に比較して驚く程強度が大きい。

本発明をさらに詳細に説明すれば、本発明の微小ガラス気球または泡は図示しなくとも容易に想像できるので図面の必要はないと思われる。このものは直径で数ミクロン（たとえば5ミクロンもしくは10ミクロンのこともありうる）から約100ミクロンまたは150ミクロンもしくは300ミクロンまでさえにも達する範囲である。しかしながら一般に、直径は約200ミクロンよりは大きくないであろう。

本発明のガラス気球の外壁厚もまた変化し、通常ミクロン以下から完成ガラス泡の直径の約10%に達する範囲である。しかしながら、その直径の20%にもおよぶガラス外壁厚を有する本発明の泡はその重量の点を或る程度犠牲にしても極度に高い強度が望まれる応用面に有用でありうる。外壁厚がミクロン以下（たとえば0.5ミクロン）の部分から泡直径の約5もしくは7%までのものは、他の公知のガラス泡に比較して低重量を有する点に加えて均衡圧破砕に対する大きな抵抗を有する利点を生かす応用面に最も多く望まれるものである。

本発明の泡の均衡圧破砕抵抗は壁厚の減少に従つて減少するが、本発明の泡は本質的に同一の真の平均粒子密度、直径、および無機質含量さえも有する、融解—ブローイング同時法によつて造られるガラスの泡に比較して、均衡圧条件下のより大きな破壊抵抗を示す。

泡の均衡圧破砕抵抗とは、泡がその中に浸漬されている水または油（望ましくは鉱物油）のような流体に圧力を加えることにより生成する均衡圧力の条件下のガラス泡の破砕抵抗を意味するものである。抵抗は破砕されたガラス泡の重量%で示される。従つてこの%の読みが低い程均衡圧破砕抵抗は大きくなる。

真の平均粒子密度は次のようにして求められる。泡試料を加圧空気で満たした室の中に置く。この室の中の空気容積を同一圧力で同一の大きさの室内にある空気容積と比較する（すなわち空気比較ブクメーター）。この空気容積の差を読み、かつ

泡によつて占められた真の容積を計算する。真の平均粒子密度はこの泡試料によつて占められる真の容積を試料の重さに割りつけることによつて得られる。得られる値はガラス泡のガラス壁それ自体およびそれぞれのガラス壁によつて囲まれた空所ガス含有域の密度の合計の平均である。さらに、得られた値は、どの試料の粒子も通常正確には同一の大きさではないので真の粒子密度の平均である。勿論、このように真の平均粒子密度を測定することは、泡のガラス壁がその内部に向つて実質的に小孔を有しない場合においてのみ有用な値を与える。本発明の泡は実質的にこのような小孔を持たないが、もし必要な場合には、たとえば泡形成に続いてこの壁の壁を通して小孔を与えることもできる。本発明の泡の真の平均粒子密度は約0.05から1.2まで変化してもよいが通常0.2から0.6g/cm³までである。

泡の直径および泡中のガラスそれ自体の組成の平均密度を使用してこの泡中のガラスの平均壁厚を妥当な精度をもつて算出することができる。この計算によつて得られる壁厚推定は一般に壁厚が介入するほとんどの実際的測定に対して十分に精密であるが、しかしながらガラス気球が用いられる特別の使用に対してさらに精密な詳細が重要である場合にはこの壁厚は顕微鏡によつて測定することもできる。

本発明の気球のガラス組成は広範に変化してもよい。しかしながら本発明の最も便利な実際では、使用に最も適したガラス粒子は次のような成分を含有する組成分析値を有している。すなわち、少なくともいくつかのSiO₂、望ましくは少なくとも約40重量%のSiO₂、これに少なくとも約5重量%の融剤成分、たとえばアメリカ金属酸化物、および約1200℃～1500℃、望ましくは1300℃～1450℃の温度でガラスを形成するように融解する総合ガラス組成を与えるように選択される1種またはそれ以上の2価、3価、4価（珪素を除く）、または5価の酸化物の少なくとも5重量%から約50重量%までの成分を含有する組成分析値を有している。多くの場合、少なくとも2重量%のアルカリ土類酸化物を含有する組成分析値を有するガラスが好ましいことが発見された。また、SiO₂含量に対して比較的低いアルカリ金属酸化物含量を有するガラスが望ましい。特定のには、望ましいガラスはアルカリ金属酸化物の重量%の5倍以上のSiO₂重量%（たとえば、Na₂OのSiO₂に対するモル比約5.2

以上）を有している。このような式を有する本発明のガラス泡はガラスの構成に対して高い結合強度を有している。

特性的には、本発明の使用においてガラス粒子形成のために最も望ましく使用される原料成分混合物の融解物は10ボイズ代またはこれよりもさらに高い粘度さえをも示す（ガラス製造炉中で）が、通常1ボイズよりも高い粘度である。ガラス製造炉で低粘度を示す原料混合物が出発ガラス粒子の形成のために使用されるが一方、このガラス粒子が前述のより高い粘度を示す原料バッチから形成される場合に有用な泡製品のより大きな収率が得られる。

泡形成のためにガラス粒子それ自体を融解する間に、使用される温度は、ガラスを可塑性にするに十分ではあるがしかしながら非常に高粘度の液体でない限り注下できるように流動性を与えるような温度でないことが望ましい。通常泡形成のために使用される温度（たとえば1050℃～1300℃）は最初のガラス形成に必要な温度よりも100℃～300℃低温である。

本発明の実施のための普通の非水溶性の好適なガラス組成は公知のものでありこの組成は本発明の構成部分にはならない。普通の市販のソーダ石灰—シリカガラスが本発明の泡の形成のために成功裏に使用された。本発明の実施に使用するに望ましいガラス粒子は次表に示す概略範囲の組成分析値を有している。

第1表

成 分	重 量 %
SiO ₂	60~80
Na ₂ O	5~16
CaO	5~25
K ₂ O+Li ₂ O	0~10
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	5~16
RO (CaOを除く)	0~15
RO ₂	0~10
R ₂ O ₃	0~20
R ₃ O ₅	0~25
非素	0~5

BaO、MgOおよびSrOのようなアルカリ土類酸化物および同様にZnOおよびPbOのような2価酸化物は上表のROを満足させるものである。RO₂はTiO₂、MnO₂、およびZrO₂のような成分を包含している。R₂O₃は望ましくはB₂O₃によつて満足されるがまたAl₂O₃、Fe₂O₃またはSb₂O₃などによつても満足される。R₃O₅にはP₂O₅および

V_2O_5 のような成分が包含される。

前述したように、本発明のガラス気球は不定形ガラス粒子を直接に、この粒子のガラスを可塑性になしかつ付随的にガラス粒子中にいくらかのガス状物質の形成を有効に引き起し、かつ加熱条件下にこの粒子の中に形成されたガス状物質の量とつり合った上記粒子の膨脹をひき起すに十分な高温に上記ガラス粒子を加熱することを含む方法によつて、気球に変換することによつて形成される。どのような場合にも、小球の下方にあるガス流によつてかまたは小球を加熱域を通して自由に落下せしめることによつて懸濁状態を維持するとき、処理中のガラスが十分に流体化するかまたは小球化するに十分な可塑性になる温度を非常に越える再融解温度を使用することは、ガス形成のために必要のないことが見出された。一般に、泡形成のための最低温度はガラスを 10^4 ボイズ以下の粘度と推定できるようにする温度であり、かつ泡形成のための最高温度はガラスが 10 ボイズ代の粘度、望ましくは 50 ボイズよりも小さくない粘度に下る温度を越えない温度である。泡形成に使用する温度はどのようなガラスに対しても、ガラスの粘度が約 10^2 ボイズ代になると思われる温度を測定することによつて容易に決定される。これにはガラス技術でよく知られている普通の粘度測定装置（たとえば、ガラス融解物中に回転白金円筒をおき、この円筒を指示装置に連絡するブルックフィールド粘度計のようなもの）が使用される。この再融解段階で過熱を避けることが非常に望ましいことであるが、これは過度の過熱は処理中の粒子からのガスの逃散または再吸収をひき起しこれによつて泡の形成の達成をさまたげるからである。最終粒子の球状特性の変形は、多くの応用面でいくらかのこの変形が特に不都合というわけではないが、これもまた過度の過熱によつてひき起される。

泡形成の温度は泡形成それ自体の期間、僅かに秒以下または約 $2 \sim 3$ 秒維持される。この時間はガラス粒子を加熱塔を通して自由落下形成で落下させることによつて便利に調節される。この加熱塔の温度は勿論所望の泡形成温度よりも僅かに高く維持される。しかしながら、ガラス粒子自体はそれが高温域を通つて落下するときに泡形成に必要な温度に到達する。これはこの粒子がほんの秒以下内に高温域の内外にありかつこの粒子が非常に小さいのでそれらによる熱の授受が非常に早いためである。この粒子は通常 270 メツシュより

も大きくはなく（かつ少なくとも米国標準篩で約 150 メツシュよりも大きくはない）。

再加熱段階に先立つて、ガラス粒子は、この段階の間にガス状になる物質の或る量をその中に入り込ませるような処理をほどこされるか或は加熱塔中での前以つて行われる再加熱テストから有効に泡を形成するような物質を充分含んでいることが判つている。ガス形成物質はこのガラス粒子中へ簡単な方法で配合される。すなわちこの粒子を室温またはその融点以下のより高い温度に放置し次に示すような物質を粒子を取り巻く雰囲気から吸着または吸収せしめる手段である。この雰囲気物質は H_2O または CO_2 或は SO_2 または F_2 などである。

別法として、処理にかけられる粒子のガラス中へ直接に、再加熱段階の間に分解してガスを発生するように計画された無機質の物質または錯化合物の或る量を配合してもよい。普通のガラスの融解温度で分解しかつガスを遊離するに十分不安定でありかつ再加熱段階の期間中においてさえも泡の形成を生ずる錯化合物の説明例には弗素の錯化合物、たとえば弗化ナトリウムおよび弗化カルシウムなどがある。

説明はどのようなものであるにしても、驚くべき事実は、発明者達があらかじめ造られた不定形ガラス粒子（天然産のものでもまたは合成のものであつても）から個々のガラス泡を形成することが可能である点を見出したことである。

ガラス泡を造るための本発明技術の最適な成功のために、泡形成のために使用されるガラス粒子は、原料を酸化性の雰囲気中で不定形のガラス状の状態へ融解することによつて最も望ましく形成されることが見出された。何等かの理由のために、後段で泡形成に使用されるはずの最初のガラスの形成に対する酸化性雰囲気は、粒子に対するガラス製造に、粒子がガス発生を保有するかまたは粒子中にガス発生成分を容易に吸着または吸収するような性質を与えるかまたはこの達成を妨げないようにする。本質的にはないがこれと逆に、ガラス泡の最大収率のためには上記粒子を、この粒子を可燃ガスの酸素に対する比が化学量論的量以上の還元焰の中を通過させることによつて生ずるような中性もしくは還元性の条件下に再加熱することが望ましいことが発見された。上記したような還元性の条件下での再加熱は泡中のガラスの品質をそこなりことなしに伴う泡形成と共に容易に達成される。これはガラスが還元性

条件におかれる時間が非常に短かく、かつガラスがおかれる温度が、最初のガラス形成のために必要とされる高い温度と区別されるように、実質的にガラスの可塑性に対して必要とされるだけの温度であるからである。ガラスそれ自体からの酸素は還元性条件下の再加熱の期間に顕著には除去されない。この過程でもしガラス泡上へ微量の炭素が析出する場合にはこれは洗浄によつて簡単に取り去られるであろう。

再加熱段階からの泡は水噴霧によつて集められかつ特別な応用面のすべてに対して必要な特別な処理または加工が行なわれる。たとえば、ステアリン酸塩—クロム錯化合物〔たとえば“ボラン(Volan)”〕が泡へ適用されてもよい。酸処理(たとえば5% HF 溶液)がガラス泡の壁厚を減少せしめるために使用されてもよい。酸によるエッチングは本発明の泡のガラス壁厚を減少せしめるばかりでなく、またはその強度をも低下せしめようとする。しかしながら、こうして得られる泡は融解—ブローイング同時法によつて造られる泡に対してなおより大きな強度を保持している。本発明の泡の改善された強度は主として次のような事実によつていふと考えられる。すなわち、泡のガラスが本質的に均一でありその成分がガラス中にしつかりと結合しており、この点が融解—ブローイング同時法の短時間のガラス形成期間中に得られる“ガラス”の様式と区別される。この区別は、本発明の泡のガラス中のナトリウムすなわちアルカリ含量はこのガラスから容易に浸出はされないが、一方これらは融解—ブローイング同時法によつて形成される泡のガラスからは容易に除去されるという事実によつて支持されるように考えられる。

本発明は以下に記載する一連の実施例によつてさらに詳細に説明されるであろう。

実施例 1

非常に实际的でかつ経済的なガラス泡が次のようにして形成される。出発用のガラスは球状ビーズの状態であつた(ガラスカレットの粗粒子が使用できるのであるが)その組成は重量%で72.2%SiO₂、1.2%Al₂O₃、8.8%CaO、3.3%MgO、14.2%Na₂O、0.2%K₂O、および0.1%Fe₂O₃であつた。上記ビーズはその90重量%が直径20~40ミクロンになるものであつた。約5重量%は直径20ミクロンよりも小さく、かつ大体これと同一重量%が直径40ミクロンよりも大きく、約80ミクロンにまで達するも

のもあつた。またビーズの約50重量%が直径28ミクロンまたはそれ以上であつた。これらのビーズを550℃で100%相対湿度の空気雰囲気中に約20分間おいた。(また別に、CO₂の雰囲気或いはCO₂とH₂OおよびSO₂のような他のガスの混合物の雰囲気を使用することもできる)。

次にこのビーズを約1150℃~1200℃の温度を生ずるように大体化学量論的に燃えるように調整したガス—空気焰を通して供給した。この粒子は非常に小さかつたので、これらが焰によつてもたらされた加熱域を通つて落下するときこれら粒子は焰の温度に実質的に到達し、少なくともその50℃以内に達したと考えられた。この温度において、このビーズのガラスの粘度は10⁴ポイズよりも小さくかつ大体10³であつた。焰を通して供給されるビーズの速度は大体4.54 kg/時(10ポンド/時)であり、かつこの生成物はそれが焰から出る際冷却または“急冷”され水噴霧によつて容器中へ捕集された。本実施例に使用したガラス組成物は約1150℃で僅かに流動性を有するプラスチックである。(しかしながら最初のガラス形成のためには、原料を本実施例に記載した分析値を有するガラスに変換するために約1400℃の温度が必要とされた)。

所定の焰処理から出てくる生成物の約70%が水の上に浮びかつこれらは表面の平滑な均一セルの小さな中空ガラス泡から成つていた。

これらの泡は再び焰を通して同一の温度条件下で供給され、かつそれぞれの場合微細な水噴霧によつて捕集された。捕集のための微細な噴霧はこの噴霧が軽量の泡が流動ガスにのせられて運び去られることを防ぐので望ましいものである。この生成物は水上に浮びかつ67.42および24ミクロンの粒度分布を有していた。これはこの泡の僅かに5重量%のみが直径67ミクロン以上(約100ミクロンまで)で、50重量%が42ミクロンまたはそれ以上で、95重量%が直径24ミクロンまたはそれ以上で、5重量%が24ミクロンよりも小さく直径約5ミクロンまでのように小さいものを含んでいることを意味している。(ここに記載する粒度分布の“ショートハンド”を今後使用する)。別の表現では、泡の90重量%が直径24~67ミクロンの範囲にあり、かつ5%はこれよりも大きくまた5%はこれよりも小さいといえる。質量スペクトル分析により泡はその内部空所に約75%H₂O、15%CO₂、9%空気(窒素80%および酸素20%混合物)および1

% SO_2 を含有することが示された。

これらの泡は真の平均粒子密度 0.42 を有していた。この泡を鉱油中に入れこの油に 843.7 kg/cm^2 ($12,000 \text{ PSI}$) の圧力をかけたがこれにより泡の僅かに 28% が破碎されただけであった。これは驚くべきほどに大きな破碎抵抗を示しているものである。泡の平均壁厚は約 1.8 ミクロンであり約 $1.2 \sim 2.2$ ミクロンの範囲で変化した。

実施例 2

実施例 1 における出発物質として使用したと同様の組成のビーズを— 325 メッシュに篩別したこのビーズを 4.54 kg/時間 (10 ポンド/時間) の速度で実施例 1 に記載した焙に供給した。焙から出てくる生成物の約 34% が水面に浮びかつその真の平均粒子密度は $0.478/\text{cc}$ であった。水面に浮ばなかつた生成物は丁度表面水が除去されるように乾燥し、かつ前述したように再び焙に供給した。この再実施からの生成物の約 30% が水面に浮びその真の平均粒子密度は 0.53 であつた。粒度分布は $74, 49$ および 21 であった。

本実施例の再実施生成物は液体メタン浮遊選別によつて 2 つの部分に分けられた。約 12 重量% がメタン面に浮んだ。この浮んだ部分を今後試料 A と称する。試料 A は真の平均粒子密度 0.38 および粒度分布 $99, 60$ および 36 を有していた。液体メタン中に沈んだ試料 B (84%) は真の平均粒子密度 0.57 および粒度分布 $83, 52$ および 24 を有していた。(再実施生成物の 4 重量% は浮遊選別工程で損失した)。試料 B をエチレン浮遊選別によつてさらに分割した。液体エチレン面に浮んだ試料 B—1 (72%) は真の平均粒子密度 0.52 および粒度分布 $80, 52$ および 31 を有していた。

液体エチレン中に沈んだ試料 B—2 (28%) は真の平均粒子密度 0.715 および粒度分布 $76, 49$ および 26 を有していた。

本実施例の試料 A 生成物を油中に入れこれに均衡圧 843.7 kg/cm^2 ($12,000 \text{ PSI}$) をかけた。生成物の総重量の僅かに約 42% がこの処理によつて破碎された。比較のために、ビーチ達の米国特許第 3030215 号に教示されているような融解—ブローイング同時法によつて製造されたとされる市販のガラス泡を分離し實質的に試料 A と同一の真の平均粒子密度、および粒度分布および総重量を有する 1 つのパッチを調製するように級別した。次にこの市販の泡を同様な均衡圧

試験にかけた。

この市販の泡の約 96 重量% が試験で破碎した。

試料 B—1 生成物は同一試験にかけた場合破碎に対してより大きな抵抗を示した。試料 B—1 の僅かに約 8.5 重量% が油中の 843.7 kg/cm^2 ($12,000 \text{ PSI}$) の均衡圧試験で破碎した。

本実施例に使用される手順を多数回繰返しこれによつて真の平均粒子密度が約 0.25 から 1.0 または僅かにこれよりも高く、かつ広範囲に変化はするがしかしながら数ミクロンから約 200 ミクロンに達する範囲内にある粒度分布を有する泡生成物試料を得た。

実施例 3

実施例 1 に記載したと同一の組成を有する破碎ガラスを空気分級して粒度分布 $49, 29, 19$ を有する生成物を得た。このものを実施例 1 と同様にして 9.08 kg/時 (20 ポンド/時) の速度で焙え供給した。出てくる生成物の約 28% が水面に浮びこれは真の平均粒子密度 0.487 、および粒度分布 $65, 43, 26$ を有していた。この泡を油中に入れ均衡圧 843.7 kg/cm^2 ($12,000 \text{ PSI}$) をかけた。

泡の総重量の僅かに 28% のみがこの工程で破碎した。

実施例 4

次に示す重量組成を有するガラスカレットを選別した。すなわち、 $72.9\% \text{SiO}_2$ 、 $1.8\% \text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$)、 $10.5\% \text{CaO}$ 、 $14.1\% \text{Na}_2\text{O}$ (K_2O をいくらか含有)、 $0.35\% \text{BaO}$ 、 $0.25\% \text{SO}_2$ 、 $0.1\% \text{F}_2$ の組成である。このカレットは粒度分布 $44, 25$ および 7 ミクロンを有していた。このものを 550°C で 20 分間 CO_2 雰囲気中にさらした。次にこれを約 0.9 kg (2 ポンド)/時間の速度で、最大温度 1200°C を有する焙を通して供給した。実施例 1 と同様に水噴霧を使用して捕集を行なつた。供給物質の 50 重量% が均一セルの小さなガラス泡になりこのものは水面に浮んだ。この水に浮んだものの真の平均粒子密度は 0.53 であった。その粒度分布は $64, 39$ および 19 ミクロンであつた。この球の中空部空間の分析値は、 $96\% \text{CO}_2$ 、 $2.8\% \text{N}_2$ 、 $0.6\% \text{O}_2$ 、および $0.6\% \text{H}_2\text{O}$ であった。鉱油中で 703.1 kg/cm^2 ($10,000 \text{ PSI}$) の均衡圧をかけた後この泡の認むべき破碎は無かつた。

実施例 5

次の組成を有するガラスカレットからガラス泡

を製造した。すなわち69.1%SiO₂、13.5%Na₂O、0.2%K₂O、3.2%MgO、8.4%CaO、1.2%Al₂O₃、4.3%P₂O₅、および0.1%Fe₂O₃の組成である。カレットを1150℃～1200℃の熔を通して落下させた。こうして生じた水面上に浮遊する生成物は真の平均粒子密度0.565および粒度分布67, 40および18を有していた。このものは鉱物油中での843.7 kg/cm³ (12,000 PSI)の圧力試験で僅かに12.6%程度の破砕があつただけであつた。

ガラス粒子を最初のガラス形成に必要な温度よりも低い温度に再加熱しかつそれでもなおかつこの低い再加熱温度で泡を形成し得たことは特に注目すべきことであると考えられる。このことは従来の常識に全く反することのようにみえる。特に泡の形成が再加熱温度における内部のガス状物質の発生に依存するようにみえるという事実の観点からそのように考えられる。

本発明の技術によつて形成される泡を融解—ブローイング同時法によつて形成されかつ、同一の真の平均粒子密度、粒度範囲、および無機質分析値を有する泡と比較すると、本発明の泡がより大きな均衡圧破砕抵抗を示すことが繰返えし認められた。

本発明のガラスの泡製品のためのガラス組成は本明細書で述べたように再加熱によつて泡状態に変換されたガラスの組成と本質的に同一である。普通の実際操作に従つて、その成分を錯化合物もしくは化合物として命名することによつてガラス組成を説明することにしたが、しかしながらガラスとして知られる不定形状態中の成分によつて占められる正確な態様は完全には知られていない。

本発明は特許請求の範囲に記載するガラス泡であるが以下に述べる態様をも包含するものである。

(1) 特許請求の範囲に記載のガラス泡において、固体ガラスはこのものが10～10⁴ボイズの粘度のプラスチックになる温度に再加熱し、この再加熱温度を最初のガラス形成に必要な温度よりも100～300℃低くなし、かつ上記の泡が非ガラス原料を泡形成と同時にガラスへ変換することによつて形成された同一の平均真粒子密度および粒度分布を有するガラス泡よりも均衡圧条件下におけるより大きな破砕抵抗を有することを特徴とするガラス泡。

(2) 平滑表面を有するガラス泡において、直径5～300ミクロン、平均真粒子密度0.05～

1.2を有し、かつその壁には本質的に小孔を有さず、上記の泡がさらにそのガラスに対して次の重量%表示の組成分析値：

SiO ₂	60～80
Na ₂ O	5～16
CaO	5～25
K ₂ O+Li ₂ O	0～10
Na ₂ O+K ₂ O+Li ₂ O	5～16
RO(CaOを除く)	0～15
RO ₂ (SiO ₂ を除く)	0～10
R ₂ O ₃	0～20
R ₂ O ₂	0～25
非 素	0～5

(分析値中ROはCaO以外の2価金属酸化物であり、RO₂はSiO₂以外の4価金属酸化物であり、R₂O₃は3価金属酸化物であり、かつR₂O₂は5価金属酸化物である)を有し、上記ガラスの融解の最初のガラス形成温度が1200℃～1500℃であり、かつ上記の泡が固体ガラスを最初のガラス形成に必要な温度よりも100℃～300℃低い温度に再加熱することによつて上記の泡状態に変換された固体ガラスの膨脹された粒子であることを特徴とする平滑表面を有するガラス泡。

特許請求の範囲

1 ガラス泡において、直径5～300ミクロン、平均真粒子密度0.05～1.2を有し、かつアルカリ金属酸化物の少なくとも5重量%を伴うSiO₂の少なくとも40重量%、およびガラス中の任意成分として普通に存在するものから選択される少なくとも1種の他の成分の少なくとも5重量%から約50重量%までを含有し約1200℃～1500℃の融解の最初のガラス形成温度を要求する組成を有し、かつ上記の泡がムクのガラスを再加熱することによつて上記の泡状態に変換されたムクのガラスの膨脹粒子であることを特徴とするガラス泡。

2 (1)ガス形成物質を内部に含むムクのガラスの粒子を、そのムクのガラス粒子の組成物を最初にガラス化するに必要な温度より約100℃から300℃低い上昇温度に再加熱する段階で、然も前記再加熱は前記ムクのガラス粒子が自由落下する間の約3秒以内に行われて、前記ムクのガラス粒子がガラス泡へ膨脹される段階と、(2)自由落下するガラス泡を、それらがそのガラス組成の軟化或は可塑性を何ら起さない温度以下の温度へ下げられた後に、集める段階とから成るムクのガラスの膨脹粒子であるガラス泡の製造法。